

Ceramic for moulds for producing fine mouldings - comprises magnesia-silica-magnesium phosphate with silicon carbide and/or silicon nitride to prevent vol. decrease during heating

Patent Number: DE4030542

Publication date: 1992-03-19

Inventor(s):

Applicant(s):

Requested Patent: DE4030542

Application Number: DE19904030542 19900927

Priority Number(s): DE19904030542 19900927

IPC Classification: A61C13/20; B22C1/08; B22C9/04; C04B35/14

EC Classification: A61C13/20, A61K6/027, A61K6/06, B22C1/08, C04B35/20, C04B35/447

Equivalents:

Abstract

A ceramic material for producing moulds for the prodn. of fine mouldings made of alloy material, esp. for use in dentistry, includes a phosphate bound material based on an MgO- SiO₂-Mg₂P₂O₇ ceramic system. An additive is supplied to the ceramic, which prevents a vol. increase during heating and compensates for a vol. redn. The additive is SiC and/or Si₃N₄. ADVANTAGE - The material is simple to produce and does not shrink when heated.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



Patentschrift

(10) DE 40 30 542 C 1

(51) Int. Cl. 5:

B 22 C 1/08

B 22 C 9/04

C 04 B 35/14

A 61 C 13/20

- (21) Aktenzeichen: P 40 30 542.2-43
 (22) Anmeldetag: 27. 9. 90
 (23) Offenlegungstag: —
 (25) Veröffentlichungstag:
 der Patenterteilung: 19. 3. 92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Shera-Werkstofftechnologie GmbH, 2844 Lemförde,
DE

(74) Vertreter:

Stenger, A., Dipl.-Ing.; Watzke, W., Dipl.-Ing.; Ring,
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf.

(72) Erfinder:

Nowack, Norbert, Prof. Dipl.-Chem.Dipl.-Ing.,
Dr.-Ing., 4156 Willich, DE; Grill, Günter, 2844
Lemförde, DE(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 39 30 750 A1

(54) Keramische Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsfeingußteile insbesondere in der Dentaltechnik

(57) Keramische Gußeinbettmassen zum Herstellen von Gußformen für Legierungsfeingußteile insbesondere in der Dentaltechnik, vorzugsweise phosphatgebundene Gußeinbettmassen und dabei insbesondere mit dem Keramiksystem $MgO \cdot SiO_2 \cdot Mg_2P_2O_7$, haben den Nachteil, daß sie beim Glühen schrumpfen, so daß die Paßgenauigkeit des Metallgußteils schlecht ist. Aus diesem Grunde wird die Zugabe eines Zusatzstoffes vorgeschlagen, welcher beim Glühen der Gußeinbettmasse einer Volumenzunahme unterliegt und dabei die an sich vorhandene Volumenabnahme der Gußeinbettmasse während des Glühens kompensiert. Als Zusatzstoff wird vorzugsweise Siliziumcarbid (SiC)-in Pulverform verwendet.

DE 40 30 542 C 1

DE 40 30 542 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine keramische Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsfeingußteile insbesondere in der Dentaltechnik, vorzugsweise phosphatgebundene Gußeinbettmasse und dabei insbesondere mit dem Keramiksystem $MgO - SiO_2 - Mg_2P_2O_7$.

In der Medizintechnik und dabei insbesondere in der Dentaltechnik werden Prothetikteile, wenn diese individuell für jeden Patienten hergestellt werden müssen, aus Metallegierungen gefertigt, indem entsprechende Gußformen geschaffen werden, in die die flüssigen Legierungen gegossen werden. Nach dem Erhärten der Legierung wird die Gußform entfernt und man erhält das feine, filigrane Legierungsgußteil. Zum Herstellen dieser Gußformen werden Gußbettmassen verwendet, die auf einem Keramiksystem basieren, beispielsweise auf dem Keramiksystem $MgO - SiO_2 - Mg_2P_2O_7$ (bezogen auf den geglühten Zustand der Einbettmasse). Eine Gußeinbettmasse dieser Art ist aus der DE-OS 39 30 750 bekannt. Alternativ basiert die Gußbettmasse auf Al_2O_3 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$ mit phosphatischem oder organischem Bindemittel (beispielsweise Kiesel säureester, Titanester, Zirkonester, Polyester).

Gußeinbettmassen des Keramiksystems $MgO - SiO_2 - Mg_2P_2O_7$ enthalten im nichtabgebundenen Zustand Magnesit (MgO mit bestimmter Reaktivität), SiO_2 -Modifikationen (alpha-Quarz, alpha-Cristobalit) und zur Bildung einer Abbindreaktion mit MgO Monoammonium-dihydrogen-phosphat. Durch Anröhren mit einem wässrigen Medium, in der Regel einem Kieselsol, stellt man einen Einbettmassenbrei her, der nach ca. 10 Minuten abbindet. Ein vorbereitetes Wachsmodell wird mit dem Einbettmassenbrei umgeben. Der Brei härtet aus. Die so erhaltene "grüne" Muffel wird vorsichtig erhitzt, das Wachs fließt aus und hinterläßt einen Hohlraum, in den später die flüssige Legierung ($CoCr$, $NiCr$, $PdAg$, Au- und seit neuerem auch Ti-Legierungen) eingefüllt wird. Nach Ausfließen des Wachses wird die Muffel auf Temperaturen von bis $1000^\circ C$ vorgeheizt. Durch das Vorheizen sollen verschiedene Gußparameter eingestellt werden, nämlich die Kantenstabilität der Gußform, die Beeinflussung der Erstarrungsgeschwindigkeit der Legierung sowie die thermische Expansion der Einbettmassen-Keramik, um so die Schrumpfung der erstarrten Metalllegierung zu kompensieren.

Diese thermische Expansion ist sehr komplex, da einerseits durch das Umwandlungsverhalten von alpha-Quarz in beta-Quarz sowie alpha-Cristobalit in beta-Cristobalit eine Expansion erzielt wird, die aber durch Sinterungsvorgänge in der Einbettmassen-Keramik bei hohen Temperaturen wieder teilweise rückgängig gemacht wird. Diese Eigenschaft ist sehr kritisch, weil hier von die Paßgenauigkeit von feinen, filigranen Legierungsgußteilen entscheidend abhängt.

Die Gießtemperatur für die Legierungen liegt meistens zwischen $1400^\circ C$ und $1800^\circ C$. Beim Vergießen beispielsweise von Titan oder dessen Legierungen befindet sich zwischen der inneren Oberfläche der Keramikform und dem Hohlraum noch eine Primärschicht, die den Angriff des Titans auf die Oxide in der Einbettmassen-Keramik behindern soll. Nach Abkühlung der Keramik-Muffel wird das filigrane Legierungsteil (z.B. Zahnteile) durch vorsichtiges Klopfen auf den außen sichtbaren Gußkegel von der Einbettmasse befreit und geborgen. Hierbei sind folgende nachteilige Erscheinungen festzustellen:

Infolge von Sinterungsvorgängen beim Herstellen der Gußform schrumpft diese im Temperaturbereich über $700^\circ C$. Diese Volumenkontraktion aufgrund der Verdichtung des Einbettmassenscherbens infolge der beim Glühen der Einbettmassen ablaufenden Sinterungsvorgänge beträgt beispielsweise bei $900^\circ C$ Glühtemperatur und einer Glühzeit von 30 Minuten zwischen 0,05 und ca. 0,2%. Die Folge davon ist, daß die Legierungsteile zu eng werden. Bei mehrgliedrigen Zahnteilen kommt es so später bei einer fertigen Prothese zu Verspannungen im Mundbereich des Patienten.

Eine weitere nachteilige Erscheinung liegt darin, daß die Gußformen insbesondere im Bereich der Kontaktstelle Metalllegierung/Einbettmasse-Keramik während des Gießvorganges schrumpfen, da sich hier eine wesentlich höhere Temperatur als die Vorwärmtemperatur (ca. $1000^\circ C$) einstellt. Die Gießhaut auf der Legierung verbindet sich dabei intensiv mit der Einbettmasse. Beim Trennen (Ausbetten) der Einbettmasse von dem erhaltenen Gußteil müssen Techniken (Schlagen, Sandstrahlen etc.) angewendet werden, um das Abtrennen der miteinander verklebten Teile herbeizuführen. Dies ist mit einer Beschädigung der Legierungsoberfläche verbunden. Da die Teile mitunter nur Wandstärken unter 1 mm besitzen, beeinträchtigt eine Beschädigung die Qualität des Gußteils bzw. führt im ungünstigsten Fall zum Ausschuß. In der Regel müssen die Legierungsgußteile mit aufwendigen und zeitraubenden Oberflächentechniken nachgearbeitet werden, wobei die Geometrie in negativer Weise verändert wird.

Schließlich besitzen die Gußobjekte, die durch chemische Reaktionen (Verschlackungsreaktionen) zwischen Gießhaut und Einbettmassen-Keramik verklebt worden sind, häufig eine zu hohe Oberflächenrauhigkeit, da die chemischen Reaktionen Rauhigkeiten erzeugen. Die Folge davon ist außerdem, daß chemische Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung stattfinden, da von den Verschlackungsreaktionen insbesondere die sauerstoffreichen Elemente (beispielsweise Chrom bei Chromlegierungen) mit der Folge der Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit betroffen sind.

Zusammengefaßt ist somit festzustellen, daß die bekannten keramischen Gußeinbettmassen im Temperaturbereich zwischen $700^\circ C$ und $1000^\circ C$ sintern und hierbei schrumpfen, so daß die Paßgenauigkeit des entsprechenden Prothetikteils stark herabgesetzt ist. Weiterhin kann das Halbgußteil nur unter großen Schwierigkeiten ausgebettet werden, wobei häufig beim Ausbetten sehr filigrane Teile und Stellen in ihrem Aufbau beeinträchtigt oder sogar zerstört werden. Schließlich sind die Metallgußteile korrosionsanfällig.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine keramische Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsfeingußteile insbesondere in der Dentaltechnik zu schaffen, die beim Erhitzen nicht schrumpft.

Als technische Lösung wird die Zugabe eines Zusatzstoffes vorgeschlagen, welcher beim Glühen der Gußeinbettmasse einer Volumenzunahme unterliegt und dabei die an sich vorhandene Volumenabnahme der Gußeinbettmasse während des Glühens kompensiert, wobei der Zusatzstoff Siliziumcarbid (SiC) und/oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) ist. Als bevorzugter Zusatzstoff wird dabei Siliziumcarbid (SiC) verwendet.

Vorzugsweise beträgt dabei der Anteil der Siliziumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-%.

In einer bevorzugten Weiterbildung wird schließlich

vorgeschlagen, daß die Siliziumverbindung in Pulverform zugegeben wird. Vorzugsweise weist dabei das Pulver eine spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) von mehr als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht einer Korngröße der Pulverteilchen unter $4 \mu\text{m}$.

Beim Glühen der Einbettmassen wird das bevorzugte Siliziumcarbid-Pulver im Temperaturbereich über ca. 700°C zu SiO_2 (Modifikationen je nach Temperaturbereich: β -Quarz oder β -Tridymit) oxidiert: $\text{SiC} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$.

Dabei ändert sich das Volumen der Siliziumcarbidkomponente. Bei restloser Oxidation des Siliziumcarbids findet eine Volumenexpansion von 90% (bei Bildung von β -Quarz) oder 120% (bei Bildung von β -Tridymit) im Temperaturbereich um 1000°C statt. Das Volumen der Einbettmasse expandiert dabei. Durch die Oxidation von feinen Siliziumcarbid-Partikeln, die der jeweiligen Gußeinbettmasse zugesetzt werden, läßt sich somit beim Glühvorgang der Einbettmasse durch die daraus resultierende Volumenvergrößerung der Sinterungsvorgang kompensieren und sogar in das Gegenteil umkehren und Volumenexpansionen bis zu 1,2% erzielen. Die Schwelle, daß beim Glühen der Einbettmasse die Ausdehnung sogar zunimmt und somit das Sintern überkondensiert wird, liegt bei einer Zugabe von Siliziumcarbid von mehr als 0,3%. Diese vollständige Kompensation des Sinterungsprozesses wurde durch Dilatometerexperimente herausgefunden.

Erfahrungsgemäß gibt man somit den in der Feingußtechnik üblichen feuерfesten, oxidischen Mineralienmischungen (SiO_2 -Modifikationen, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Zirkonium-(IV)-oxid, Zirkonium-(IV)-silikat, Mullite, Sillimanite, Schamotte und andere Aluminiumsilikate und Aluminiumzirkonate, Erdalkaliphosphate) kleinere Mengen (bis 15 Gew.-%) der nichttoxische Komponente Siliziumcarbid SiC (hexagonale Struktur/alpha-SiC) zu. Das handelsübliche Siliziumcarbid besitzt eine Reinheit von ca. 97%. Verunreinigungen sind zum Beispiel Sauerstoff ca. 2 Gew.-%), Eisen (ca. 0,1 Gew.-%, in manchen Fällen darüber), freies Silizium (ca. 0,2 Gew.-%), freier Kohlenstoff (ca. 0,2 Gew.-%), Aluminium (ca. 0,1 Gew.-%). Entscheidend ist aber nicht die Reinheit des Siliziumcarbids, die in ihrer Größe und Art variieren kann, sondern die Feinheit des Siliziumcarbid-Pulvers. Sie bestimmt die Reaktionsfähigkeit gegenüber Luftsauerstoff. Das feine Siliziumcarbid-Pulver wird beim Erhitzen in den Einbettmassen im Temperaturbereich oberhalb 700°C durch den Luftsauerstoff zu den bereits beschriebenen SiO_2 -Modifikationen β -Quarz und/oder β -Tridymit langsam oxidiert. Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der BET-Oberfläche des verwendeten Siliziumcarbid-Pulvers ab und kann somit gezielt eingestellt werden. Erst bei einer BET-Oberfläche von mehr als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ kann eine Oxidationsreaktion festgestellt werden, die die Expansion der Keramiken im positiven Sinne verschiebt. Denn bei der Oxidation des Siliziumcarbids nimmt das Volumen um 90% (Bildung von β -Quarz/ 1000°C) oder um 120% (Bildung von β -Tridymit/erst ab 870°C) zu, so daß die Einbettmassen beginnen zu expandieren. Ein weiterer Vorteil als Folge des Verhaltens von Siliziumcarbid-Pulvers in den Einbettmassen auf der Grundlage von Gußversuchen ist folgender:

Beim Gußvorgang wird durch die heiße flüssige Legierung (in der Regel um ein 1600°C) der Oxidationsvorgang des restlichen, noch nicht oxidierten Siliziumcarbids stark beschleunigt. Hierdurch erweitern sich die Gußkanäle und -hohlräume auch noch während der Er-

starrungs- und Abkühlungsvorgänge. Die oxidische Gießhaut auf der schon erstarrten Legierung wird regelrecht von der Einbettmasse aufgesogen, absorbiert und durch die eintretende Expansionsreaktion von der

Legierungsoberfläche abgetrennt. In Gußversuchen mit CoCr-Legierungen kann stets ein schmaler meßbarer Spalt zwischen der Keramikform und dem Legierungsteil nach dem Erkalten der Keramikform festgestellt werden. Dabei wird mit steigendem Siliziumcarbid-Gehalt bei gleicher BET-Oberfläche der Spalt breiter. Beispielsweise weist er eine Breite von ca. 0,1 mm bei einem Anteil von 5 Gew.-% SiC und $10 \text{ m}^2/\text{g}$ BET-Oberfläche des Siliziumcarbid-Pulvers auf. Der mechanische Zusammenhalt zwischen der Keramikform und dem Legierungsteil ist dabei schwach und durch leichtes Klopfen fällt die Keramikform vom Legierungsteil ab. Es treten keine der sonst üblichen Verklebungen zwischen dem filigranen Gußteil und der Keramikform auf. Die Legierungsteile (PdAg, CoCr, NiCr) lassen sich schonend ausbetten und besitzen aufgrund der glatten Oberflächenstruktur ein mattglänzendes Aussehen. Ein Abstrahlen der Oberfläche, das ansonsten üblich ist und die Oberfläche aufraut, ist nicht notwendig. Die Präzision des Legierungsgußteils wird hierdurch wesentlich gesteigert.

Zusammenfassend unterbindet somit die erfundungsgemäße Silizium-Carbiddzugabe insbesondere beim Gußvorgang das Verkleben der Keramik mit dem Legierungsgußteil, so daß ein unbeschädigtes und einfaches Ausbetten möglich ist. Die Metallgußteile besitzen dabei eine sehr glatte Oberflächenstruktur in einer Qualität, die einer polierten Oberfläche sehr nahe kommt.

Die Erfindung läßt sich in vielen Bereichen der Gießtechnik bei der Herstellung von filigranen Metallgußteilen anwenden, beispielsweise in der Feinwerktechnik, bei der Schmuck- und Uhrenherstellung sowie allgemein in der Medizintechnik etc.

Nachfolgend sollen anhand der Bilder 1 bis 3 verschiedene Ausführungsformen der Erfindung beschrieben werden:

In Bild 1 ist eine Dilatometerkurve in einer $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Einbettmasse (phosphatgebundene Dentaleinbettmasse) dargestellt. Diese Einbettmasse enthält als Zusatz 5 Gew.-% Siliziumcarbid-Pulver mit einer BET-Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Erkennbar sind beim Aufheizen und Abkühlen dieser Keramikeinbettmasse der Cristobalit-Sprung bei 270°C und der Quarzumwandlungssprung bei 573°C . Bei 1000°C wurde die Keramikprobe 30 Minuten lang getempert, wie es auch in der Praxis üblicherweise geschieht. Erkennbar ist eine Längenzunahme von 0,03%. Demgegenüber zeigt die Keramik ohne Siliziumcarbid-Zusatz eine Längenabnahme von 0,03% (unter den gleichen Bedingungen gemessen), so daß eine Kompensation um insgesamt 0,06% erfolgt ist. Wird die Feinheit des Siliziumcarbid-Pulvers erhöht, so steigt infolge der größeren Reaktionsoberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit an. Die Expansion wächst dabei.

Bild 2 zeigt eine entsprechende Dilatometerkurve von einem Siliziumcarbid-Pulverzusatz mit einer BET-Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Expansion steigt auf 0,07% an, was einer Volumenzunahme um 0,21% entspricht. Gegenüber einer Keramikeinbettmasse ohne Siliziumcarbid-Zusatz bedeutet dies eine Längenzunahme um 0,1%, was einer Volumenzunahme um 0,3% entspricht.

Bild 3 schließlich zeigt eine Zusammenfassung von Dilatometerexperimenten. Und zwar sind Längenänderungen bei 1000°C und 30 Minuten Reaktionszeit in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche des Siliziumcar-

bid-Zusatzes dargestellt. Eine wesentliche Steigerung der Expansion ist zu erzielen, wenn Siliziumcarbid-Sorten mit BET-Oberflächen von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet werden. Dann betragen die Längenzunahmen insgesamt 0,23%. Die Expansionswerte können durch längeres Glühen bei 1000°C wesentlich gesteigert werden, falls dies erforderlich ist.

10
Patentansprüche

1. Keramische Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungseingußteile, insbesondere in der Dentaltechnik, vorzugsweise phosphatgebundene Gußeinbettmasse und dabei insbesondere mit dem Keramiksystem $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gekennzeichnet durch die Zugabe eines Zusatzstoffes, welcher beim Glühen der Gußeinbettmasse einer Volumenzunahme unterliegt und dabei die an sich vorhandene Volumenabnahme der Gußeinbettmasse während des Glühens kompensiert, wobei der Zusatzstoff Siliziumcarbid (SiC) und/oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) ist.
2. Keramische Gußeinbettmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Siliziumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-% beträgt.
3. Keramische Gußeinbettmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumverbindung in Pulverform zugegeben wird.
4. Keramische Gußeinbettmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) von mehr als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

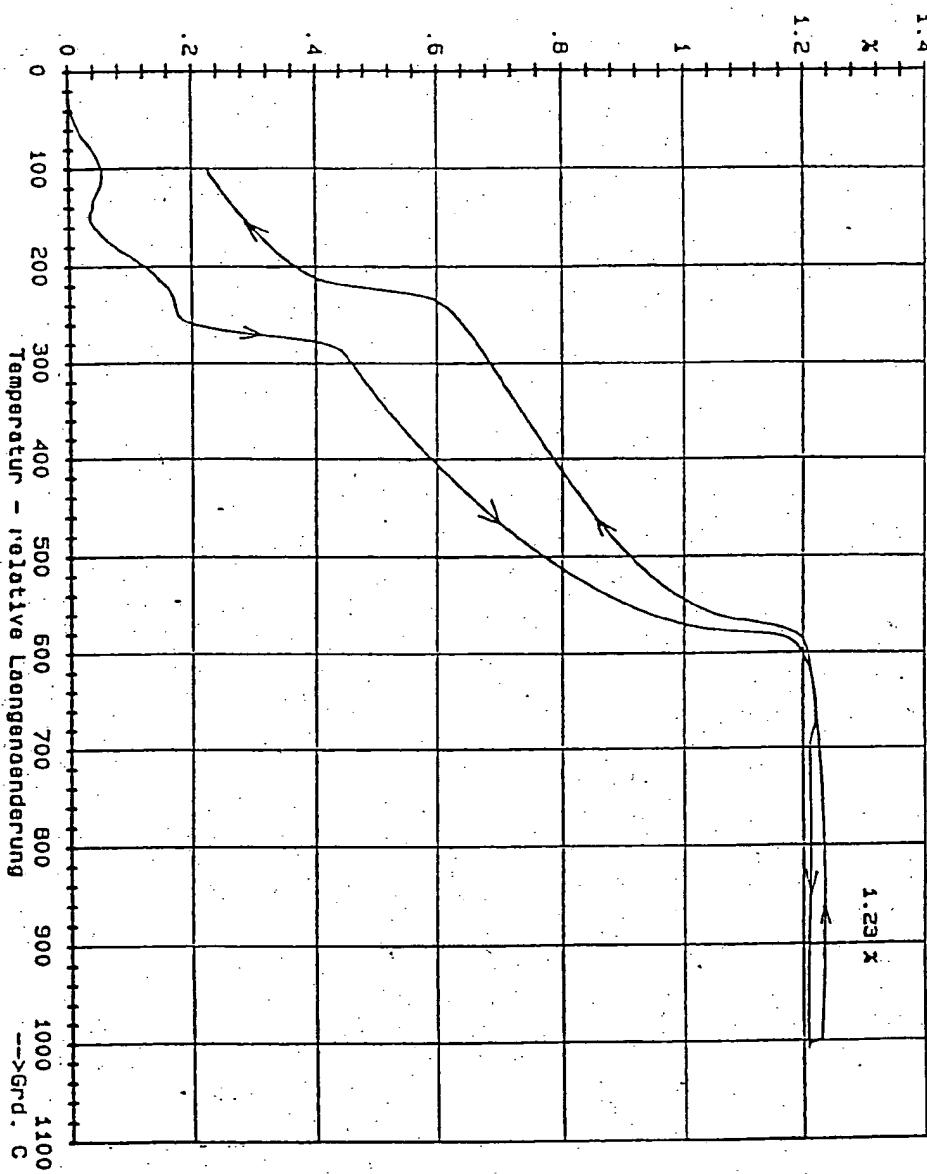


Bild 1: Dilatometerkurve von einer $MgO\text{-}SiO_2\text{-}Mg_2P_2O_7$ -
Einbettmasse mit 5 Gew.-% SiC, SiC-6ET-Ober-
fläche $5 \text{ m}^2/\text{g}$, Aufheiz- und Abkühlungskurve
($10^\circ\text{C}/\text{min}$), Haltepunkt: $1000^\circ\text{C}/30 \text{ min.}$, unter
Luftzutritt

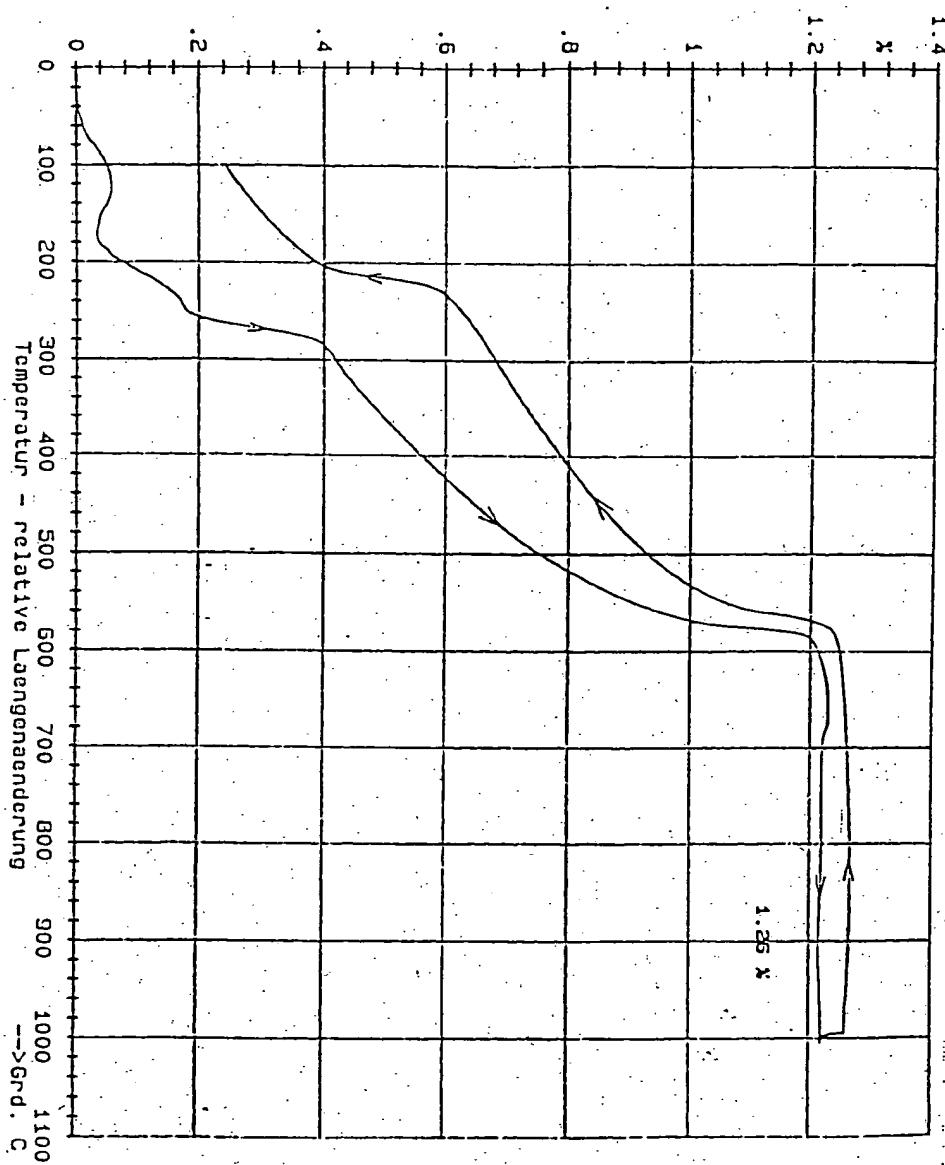


Bild 2: Dilatometerkurve von einer $MgO \cdot SiO_2 \cdot Mg_2P_2O_7$ -
Einbettmasse mit 5 Gew.-% SiC, SiC-BET-Ober-
fläche $10 m^2/g$, Aufheiz- und Abkühlungskurve
($10^\circ C/min.$), Haltepunkt: $1000^\circ C/30\text{ min.}$,
unter Luftzutritt

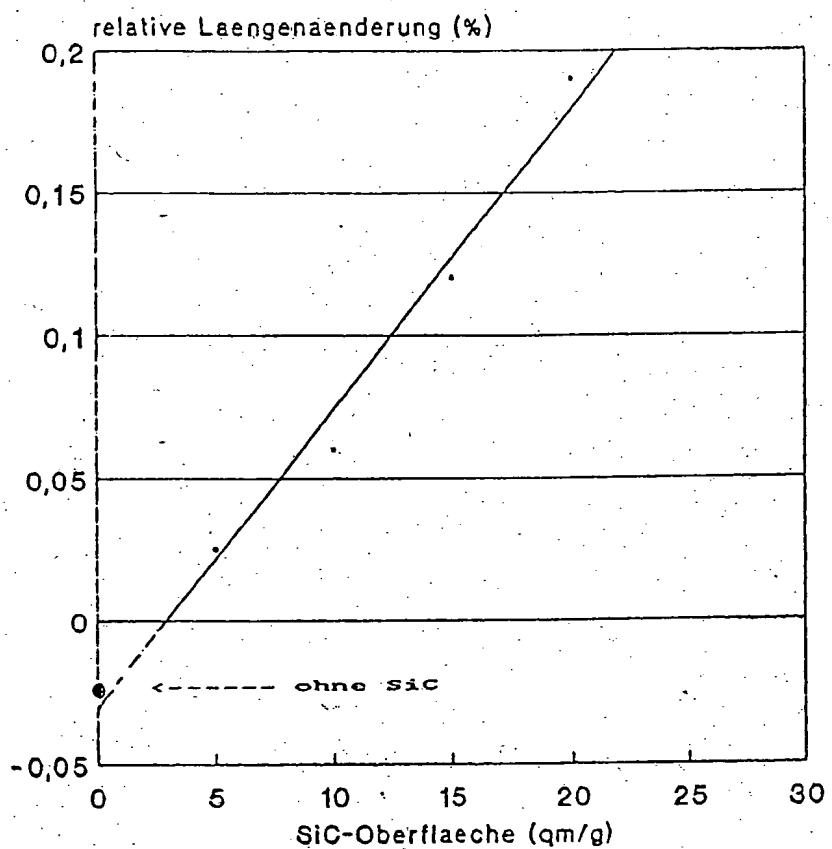


Bild 3: Relative Längenänderung von einer $MgO-SiO_2-Mg_2P_2O_7$ -Einbettmasse mit 5 Gew.-% SiC in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche des SiC-Pulverzusatzes, Meßtemperatur $1000^\circ\text{C}/30 \text{ min.}$, unter Luftzutritt